



(11)

EP 1 816 259 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
08.08.2007 Bulletin 2007/32

(51) Int Cl.:
D21H 17/67 (2006.01) **D21C 9/00** (2006.01)
D21H 17/70 (2006.01) **D21H 17/64** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **06300114.3**

(22) Date de dépôt: **07.02.2006**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK YU

(71) Demandeur: **L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude 75007 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Boisdon, Vincent**
92500, Rueil Malmaison (FR)

• **Epiney, Michel**
Duvernay (Laval)
Québec
H7G 4T4 (CA)
• **Sundaram, Meenakshi**
Burr Ridge, IL 60527 (US)
• **Araújo, Arnaldo**
1000-018, Lisbonne (PT)
• **Muguet, Michel**
78180, Montigny Le Bretonneux (FR)

(74) Mandataire: **Conan, Philippe Claude et al**
L'Air Liquide SA,
75 Quai d'Orsay
75321 Paris Cedex 07 (FR)

(54) **Utilisation du dioxyde de carbone pour optimiser le pH dans la partie humide de la machine à papier**

(57) La présente invention concerne l'utilisation de dioxyde de carbone pour contrôler les propriétés calco-carboniques des eaux lors de la formation d'une feuille de papier dans la machine à papier, elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de contrôle du pH du flux de pâte cellulosique pour la fabrication d'un produit papetier entrant dans la machine à papier, procédé dans lequel on introduit du dioxyde de carbone dans au moins un véhicule aqueux circulant dans les circuits de la partie humide (wet end).

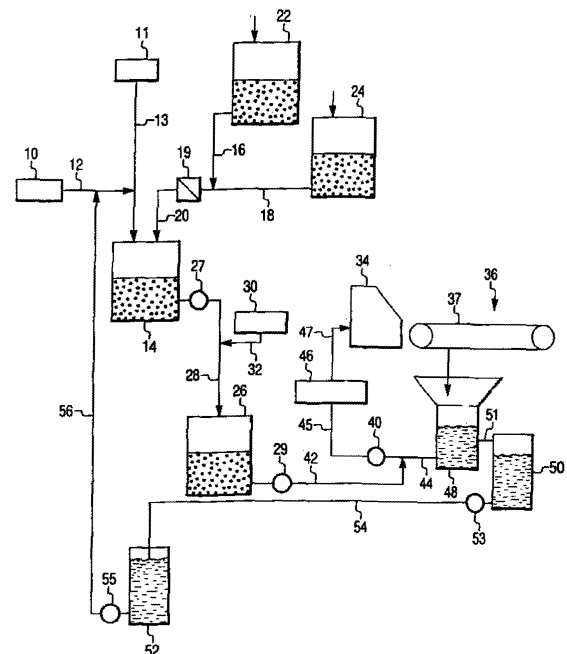


Fig 1

EP 1 816 259 A1

Description

[0001] La présente invention concerne l'utilisation de dioxyde de carbone pour contrôler les propriétés calco-carboniques des eaux lors de la formation d'une feuille de papier dans la machine à papier, elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de contrôle du pH du flux de pâte cellulosique pour la fabrication d'un produit papetier entrant dans la machine à papier, procédé dans lequel on introduit du dioxyde de carbone dans au moins un véhicule aqueux circulant dans le circuit de la tête de machine.

[0002] Il est connu de fabriquer le papier en alimentant la machine à papier sous des conditions de pH pouvant être acides, neutres ou alcalines. Les conditions alcalines sont avant tout utilisées avec des fibres de type « sans bois » (wood free en langue anglaise) ; elles correspondent à un pH supérieur à 8. Les conditions acides correspondent en général à des pH inférieurs à 6,5 et, de façon classique, de l'ordre de 4 à 6,5. La fabrication de papier en milieu neutre est généralement conduite entre 6,5 et 8.

[0003] Le procédé de fabrication papetier comprend deux parties successives et séparées. La première partie est la fabrication de la pâte elle-même. La pâte à papier y est fabriquée à partir de différents matériaux fibreux contenant de la cellulose (bois et/ou végétaux), en utilisant des agents chimiques et/ou des procédés mécaniques.

[0004] La deuxième partie du procédé de fabrication papetier est la fabrication du papier lui-même, à partir de la pâte. Le terme « papier » signifie produit papetier, incluant sans limitation le papier pour l'impression et l'écriture, le papier d'emballage, le papier à usage sanitaire et domestique, différentes variétés de papiers spéciaux, ainsi que les cartons et autres produits.

[0005] Le produit de départ de la fabrication de papier (deuxième partie du procédé de fabrication papetier) est la pâte à papier, c'est-à-dire une suspension de fibres dans l'eau. Pour obtenir le papier, les fibres sont dispersées dans l'eau, puis sont travaillées de manière à obtenir les propriétés souhaitées pour le produit final. En particulier, les fibres devront être raffinées, enchevêtrées et séchées. Pendant, le séchage, les fibres ont la propriété d'adhérer naturellement entre elles.

[0006] De plus, en cours de fabrication, différents matériaux non fibreux tels que des charges, des colorants, des amidons et d'autres produits auxiliaires sont ajoutés aux fibres. Leur incorporation se fait soit par addition directe au sein de la suspension de fibres, soit par dépôt sur la surface du papier. Cette incorporation a pour but de conférer au produit final des propriétés particulières propres à son usage.

[0007] Lorsque la pâte à papier est obtenue à partir des matières brutes, tels que bois et végétaux divers - cette pâte est usuellement appelée « pâte vierge » -, elle peut être de type chimique, mécanique, chimico-mécanique, chimico-thermo-mécanique ou d'autre type..., en fonction de la nature des végétaux et des moyens mécaniques et/ou chimiques mis en oeuvre pour son obtention. La pâte présente les caractéristiques associées avec les processus de fabrication (pH, présence d'additifs...).

[0008] La pâte vierge peut être produite sur le site de fabrication du papier (on parle alors d'usine intégrée), elle se présente alors sous forme d'une suspension constituée essentiellement de fibres cellulosiques dans l'eau, à une concentration de l'ordre de 1 à 45 % en poids.

[0009] Si l'usine de production de papier ne fabrique pas la pâte, ou si elle est stockée de manière intermédiaire, celle-ci pourra se présenter sous la forme de balles ayant un taux de siccité d'environ 90 %.

[0010] La première étape de la fabrication du papier sera alors de mettre les fibres de cellulose en suspension dans l'eau. Cette opération, dite de désintégration, a pour but d'obtenir des fibres individuelles, elle est facilitée par l'affinité de la fibre pour l'eau, affinité due aux nombreux groupements hydroxyl (OH) sur la fibre.

[0011] La pâte utilisée pour la fabrication du papier peut être aussi de la pâte recyclée. Elle peut par exemple provenir du recyclage de vieux papiers, lesquels ont pu subir différents types de traitement : triturage en pulpeur, épuration, désencrage, blanchiment, ainsi que d'autres traitements complémentaires qui dépendent de l'utilisation finale du papier.

[0012] La pâte à papier utilisée dans l'industrie du papier est principalement issue de l'une de ces deux catégories de pâte, ou d'un mélange de ces deux origines qui peuvent inclure différents types de pâtes vierges et de différents types de pâtes recyclées. Le terme pâte utilisé dans la suite du document signifie un mélange de pâtes comprenant de 0 à 100% de pâte vierge et de 0 à 100% de pâte recyclée.

[0013] Il est fréquent qu'aux types de pâtes précédemment cités on additionne un troisième type de pâte issu de la réincorporation dans le processus de déchets papetiers provenant notamment de la formation de la feuille de papier. Ces déchets papetiers portent le nom de cassés ; ils proviennent notamment des ruptures de feuilles, des rognures de bords de feuilles, on pourra y trouver aussi des papiers de provenances diverses, parmi lesquels des papiers couchés ou des papiers non couchés, provenant d'une ou plusieurs machines à papier, ainsi que des déchets papetiers d'origines diverses.

[0014] Afin de pouvoir être réincorporés dans le processus papetier, ces déchets papetiers ou cassés doivent subir un traitement, lequel traitement est nommé dans la suite de la description traitement des cassés.

[0015] La formation de la feuille de papier s'effectue par le dépôt des fibres contenues dans la pâte sur une toile ou sur les feutres de la machine à papier. L'eau libre est éliminée de la suspension de pâte lors de son égouttage à travers

la toile ou des feutres.

[0016] Les procédés de fabrication du papier en milieu neutre requièrent un pH compris entre 6,5 et 8 pour obtenir une élimination (appelée aussi drainage) efficace de l'eau contenue dans la feuille, efficace, ainsi que pour obtenir une blancheur satisfaisante du papier et optimiser l'efficacité des réactifs.

[0017] Le contrôle du pH des « eaux du wet end » est déterminant pour l'optimisation du drainage. Par « eaux du wet end », on entend les flux aqueux qui circulent dans la partie humide (wet end en langue anglaise) de la machine à papier. Les termes « eaux du wet end » et « wet end » seront utilisés dans la suite de la description. Pour une production donnée de papier, un meilleur drainage permet une réduction de la consommation de vapeur lors du séchage ultérieur de la pâte dans le sécheur et un gain d'énergie au niveau de la section des presses de la machine. Par ailleurs l'amélioration de l'aptitude au drainage de la feuille de papier permet d'améliorer la formation de la feuille, d'augmenter la vitesse et par là-même la productivité de la machine à papier.

[0018] On sait aussi qu'un grand nombre de réactifs ou adjuvants sont sensibles au pH, à l'alcalinité et à la dureté des eaux, on citera les agents de collage, les agents de rétention, les biocides etc...

[0019] Pour un bon fonctionnement de la machine à papier, il est en outre essentiel de contrôler la précipitation des sels présents dans les eaux, de réduire les risques de corrosion ou d'entartrage et d'éviter l'encrassement des circuits. On sait que ces phénomènes sont liés aux propriétés calco-carboniques des eaux et à la teneur en sels des eaux.

[0020] Les acides minéraux ou les sels d'acide minéraux tels l'acide sulfurique ou le sulfate d'alumine sont typiquement utilisés lors de la production de certains types de papiers, par exemple papiers couchés /non couchés, papiers à usage sanitaire (tissue en langue anglaise), ou papiers fins, afin de compenser l'action des ions hydroxyles, ou alcalis, résultant par exemple d'ajout de soude, de carbonate de calcium, de réactifs alcalins etc..., qui tendent à augmenter le pH de la pâte. Le produit acide est en général ajouté dans les eaux d'égouttage récupérées au niveau de la machine.

[0021] L'acide sulfurique (H_2SO_4) et/ou le sulfate d'alumine sont couramment utilisés.

[0022] L'acide phosphorique (H_3PO_4) peut être préféré lors de la fabrication de certains types de papier en raison de ses propriétés d'acide faible qui minimisent les risques de dissolution des charges présentes dans la suspension de pâte, notamment les carbonates de calcium. L'utilisation de l'acide phosphorique présente certains inconvénients, parmi lesquels son coût élevé, des conditions de manipulation délicates, mais aussi une augmentation de la teneur en phosphates des eaux de rejets.

[0023] Un autre agent de contrôle de pH bien connu est le dioxyde de carbone (CO_2). D'un point de vue théorique, pour une mole de proton libéré, chaque kg d'acide phosphorique peut être remplacé par 1,14 kg de dioxyde de carbone, tandis que le ratio de substitution de l'acide sulfurique par le dioxyde de carbone est de l'ordre de 1 pour 0,9.

[0024] Le dioxyde de carbone, une fois dissous dans l'eau, se transforme en acide carbonique, les sous-produits de cet acide étant les ions bicarbonates (HCO_3^-) et carbonates (CO_3^{2-}). Les caractéristiques de l'acide carbonique sont définies par les équations suivantes :



Où:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+] \times [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+] \times [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

avec $pK_1 = 6.43$ et $pK_2 = 10.33$

[0025] Lorsqu'il est utilisé en substitution partielle ou totale d'un autre acide, le dioxyde de carbone permet de réduire

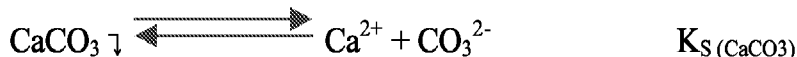
la teneur en sels dudit acide, par exemple en sulfates ou phosphates.

[0026] Le caractère agressif de l'eau est lié à la présence d'acide carbonique H_2CO_3 dans l'eau ; la présence d'anions de type sulfate, chlorure contribue à l'augmentation du caractère corrosif des eaux.

[0027] Plus une eau est agressive, plus elle contribue à la dissolution des charges de carbonate de calcium, et plus elle génère de risques de corrosion des parties métalliques composant les circuits où elle circule.

[0028] Plus une eau est incrustante, plus elle contient de carbonates précipités, essentiellement des carbonates de calcium, mais aussi de magnésium, elle contient aussi des sulfates de calcium, et d'autres sels qui tendront à se déposer sur les parois des circuits où elle circule.

[0029] En ce qui concerne le carbonate de calcium, on observe en milieu aqueux les équilibres suivants :



[0030] Le produit de solubilité du carbonate de calcium $CaCO_3$ est fonction de la température ; à 20°C $K_S (CaCO_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

[0031] Dans le cas des ions carbonates, il est possible de contrôler le risque de précipitation des sels de calcium en agissant sur le pH et les propriétés calco-carboniques des eaux.

[0032] En présence de sulfates et/ou de phosphates, on encourt le risque de formation de dépôts de sels de sulfates, dits sels Gibbs et/ou de sels de phosphates; les formules chimiques et les constantes de dissociation de ces sels sont les suivantes :

- Dépôts de sels de sulfates, ou sels Gibbs :

$$\frac{CaSO_4}{Avec \quad K_{S(CaSO_4)} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]} : K_{S(CaSO_4)} = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

- Dépôts de sels de phosphate :

$$\begin{aligned} \text{Apatite } \alpha: \alpha-Ca_3(PO_4)_2: K_S (\text{Apatite } \alpha) &= 3,24 \cdot 10^{-26} \text{ Avec } K_S (\text{Apatite } \alpha) = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 \\ \text{Apatite } \beta: \beta-Ca_3(PO_4)_2: K_S (\text{Apatite } \beta) &= 1,2 \cdot 10^{-29} \text{ Avec } K_S (\text{Apatite } \beta) = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 \\ \text{Hydroxy apatite} : K_S (\text{Hydroxy apatite}) &= 10,58 \text{ Avec Hydroxy apatite } = Ca_5(PO_4)_3OH \text{ Et } K_S (\text{Hydroxy apatite}) = [Ca^{2+}]^5 \cdot [PO_4^{3-}]^3 \cdot [OH^-] \end{aligned}$$

[0033] Dans les zones de pH utilisées pour la fabrication du papier, la totalité des sous produits de l'acide sulfurique ou du sulfate d'alumine se retrouvent sous forme de sulfate, ceux-ci précipitant avec les ions calcium présents dès lors que le produit de solubilité du sulfate de calcium est dépassé. La seule solution pour réduire le risque de précipitation des sulfates de calcium est de diminuer les teneurs en sulfates et/ou en ions calcium dans les eaux.

[0034] Les ions phosphates précipitent quasiment instantanément avec les ions calcium, en effet, les produits de solubilité des sels de phosphate de calcium sont très faibles ce qui signifie qu'ils précipitent dès lors qu'il y a des traces de calcium et de phosphate dans le milieu aqueux.

[0035] L'utilisation de dioxyde de carbone en substitution partielle ou totale d'un acide, permet par ailleurs d'augmenter l'alcalinité des eaux. Celle-ci se mesure par le Titre Alcalimétrique Total (TAC) qui se définit par : $TAC = [OH^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$

[0036] L'augmentation du TAC permet d'augmenter le pouvoir tampon des eaux et ainsi d'améliorer la stabilité du pH ; le pH de ces eaux est alors moins sensible à l'introduction d'autres réactifs. Les nuisances induites par des chocs de pH, telles que l'apparition d'agglomérats divers parmi lesquels les contaminants (trash en langue anglaise) anioniques, les points de colle ou de résine (pitch en langue anglaise) issus du bois, les matières collantes (stickies en langue anglaise) provenant des vieux papiers, ainsi que la formation de mousse, sont ainsi réduites.

[0037] Cependant, une augmentation trop importante du TAC peut poser d'autres problèmes. Pour certaines usines, présentant des circuits aux taux de fermeture très élevés, et qui produisent du papier à partir d'une pâte chargée en carbonate de calcium, et/ou qui ajoutent une quantité importante d'additifs alcalins, le taux de bicarbonates dans les eaux peut être tel qu'il devient difficile d'atteindre le pH de consigne optimal pour les eaux de la caisse de tête. Les vieux papiers utilisés contenant de plus en plus de charges, ce phénomène tend à être amplifié par l'augmentation du taux de papier recyclé.

[0038] L'alcalinité et la dureté des eaux du wet end résultent des phénomènes de concentration croissante liée à la fermeture des circuits, à l'évaporation sur la machine, mais aussi à la dissolution des charges ajoutées ou présentes avec les fibres recyclées, à la production ou la destruction de bicarbonates liés à l'utilisation de CO_2 et/ou d'acides forts,

ainsi qu'à l'utilisation de soude ou autres agents alcalins.

[0039] Le carbonate de calcium est couramment utilisé dans la fabrication du papier en tant que charge ou pigment parce qu'il fait partie des charges les plus blanches dans une gamme de prix modéré. Le carbonate de calcium peut provenir de craie ou de calcite, mais il peut aussi être produit par voie synthétique sous forme de carbonate de calcium précipité (PCC).

[0040] Le carbonate de calcium est solubilisé par des substances acides tels que l'acide sulfurique ou le sulfate d'alumine ; il n'est donc pas approprié pour la fabrication de papier dans des conditions acides.

[0041] Par ailleurs, même si le carbonate de calcium n'est soluble qu'en faible quantité dans des conditions de pH alcalines (pH supérieur à 8 environ), il reste que même si le papier est formé dans des conditions alcalines, lors de la préparation de la pâte et dans le circuit court, on fait appel à un grand nombre de réactifs chimiques et on recourt à l'addition d'eaux de dilution. Certains réactifs étant acides, ils conduisent à la diminution du pH de la pâte. Lors de toutes les étapes acides, il y a donc un risque de perte de carbonate de calcium par dissolution.

[0042] Lorsque le pH est inférieur à 8, la dissolution des charges de carbonate de calcium conduit à une augmentation de la concentration en calcium libre, il y a un risque d'apparition de mousse. Du fait de la fermeture croissante des circuits d'eau dans les procédés de fabrication du papier, la dissolution des carbonates de calcium conduit à une concentration croissante en ions calcium et bicarbonates dans les eaux du wet end.

[0043] Une augmentation trop importante en calcium libre pose des problèmes dans la fabrication du papier, parmi lesquels des risques de :

- coagulation de particules de stickies, d'acides gras et de particules d'encre,
- de précipitation de carbonate de calcium,
- de diminution des capacités de gonflement des fibres,
- d'interférence avec les agents de rétention, de dispersion ou d'autres additifs ajoutés au papier ...

[0044] Il est donc essentiel, afin de limiter ces risques, de contrôler le pH, le niveau d'alcalinité, la teneur en ions calcium et la teneur en sels de type sulfates et phosphates dans le wet end.

[0045] Utiliser du dioxyde de carbone en tant qu'agent de régulation et de contrôle du pH des eaux du wet end dans les usines de production de papier est aujourd'hui connu par l'homme du métier. L'intérêt de cette utilisation est lié à la capacité du dioxyde de carbone de réguler le pH des eaux, en limitant les perturbations de la balance cationique des eaux et ceci sans affecter la rétention des réactifs et des charges ajoutés au papier.

[0046] Il est ainsi connu d'utiliser du dioxyde de carbone pour la fabrication du papier, que ce soit dans la partie pâte ou dans la partie papier proprement dit, et son utilisation est enseignée dans l'art antérieur pour des raisons variées :

[0047] Le brevet US 1,993,265 décrit ainsi l'utilisation du dioxyde de carbone pour inhiber l'action destructrice du carbonate de calcium sur les agents de collage de type résines précipitées par l'ion aluminium.

[0048] Le brevet US 2,114,809 décrit quant à lui un procédé de collage d'une pâte chargée en carbonate de calcium utilisant du sulfate d'alumine, et dans lequel le dioxyde de carbone est généré lors de la réaction entre le sulfate d'aluminium et les charges de carbonate.

[0049] Selon le brevet US 5,378,322, les ions bicarbonates nécessaires pour catalyser la réaction de collage en milieu neutre avec des agents de collage à base de dimère alkylketenes (AKD) peuvent être générés par dissolution du dioxyde de carbone dans la suspension de pâte. Si du carbonate de calcium est ajouté en tant que charge minérale, les ions bicarbonates catalyseur peuvent être produits par réaction entre le dioxyde de carbone et les carbonates de calcium. Cependant, la combinaison dioxyde de carbone et carbonate de calcium est seulement proposée pour un pH inférieur à 8.6.

[0050] Selon le brevet US 5,262,006, la précipitation de gypse (sulfate hydraté de calcium) dans des circuits de pâte alcaline recyclée, ou de cassés peut être prévenue par l'addition de dioxyde de carbone qui forme des ions bicarbonates dans la pâte alcaline, lesquels précipitent avec les ions calcium sous forme de carbonate de calcium.

[0051] Selon le brevet EP 0 296 198, le lavage alcalin de la pâte peut être amélioré par l'addition de dioxyde de carbone dans les eaux de lavage.

[0052] Selon le brevet EP 0 281 273, du dioxyde de carbone peut être utilisé pour ajuster le pH des pâtes alcalines en amont d'une étape de fibrillation.

[0053] Selon la demande de brevet WO 2004/029359, du dioxyde de carbone est utilisé en liaison avec des additifs durant la fabrication du papier pour modifier le niveau de charge des fibres et fines présentes dans la pâte.

[0054] Selon le brevet EP 0 991 811, le dioxyde de carbone est ajouté en combinaison avec des réactifs alcalins pour augmenter le pouvoir tampon et stabiliser le pH d'une suspension de pâte.

[0055] Le brevet US 6,207,062 décrit l'utilisation de dioxyde de carbone dans des eaux de procédés, eaux industrielles, eaux usées et boues, pour en abaisser le pH à une valeur inférieure à 7,8 en amont d'une étape de séparation physique en deux phases (solide et liquide) durant laquelle des réactifs de conditionnement (agents de rétention, floculant, polymères ...) et éventuellement des agents anti-mousse sont ajoutés.

[0056] Selon la demande de brevet WO 99/24661, le dioxyde de carbone est utilisé pour stabiliser le pH d'une suspension de pâte afin d'améliorer le drainage ou la déshydratation lors de la formation de la feuille.

[0057] Cependant, si chacun de ces documents tend à résoudre un ou plusieurs problèmes spécifiques rencontrés lors de la fabrication du papier ou de la pâte cellulosique destinée à la fabrication du papier, aucun cependant ne propose une solution globale au problème de contrôle simultané du pH et de la formation/dissolution des différents sels présents au niveau du wet end, et notamment à la formation/dissolution des sels de calcium.

[0058] Il reste donc un besoin pour un contrôle du pH des véhicules aqueux constituant le wet end par le CO₂ qui prenne en compte de manière simple et globale l'ensemble des problèmes nés des interférences entre les différents agents chimiques mis en oeuvre, soit directement dans le flux de pâte (lui-même formé à partir de un ou plusieurs flux de pâtes), soit via les circuits d'eaux blanches recyclées, c'est à dire les circuits courts ou longs dudit wet end.

[0059] C'est un objet de la présente invention de proposer un procédé permettant le contrôle du pH dans les eaux du wet end, en se référant à un paramètre qui prenne en compte le comportement de l'ensemble des espèces présentes au niveau dudit wet end.

[0060] C'est un autre objet de la présente invention que de proposer un dispositif permettant la mise en oeuvre du dit procédé.

[0061] C'est pourquoi, l'invention propose un procédé de contrôle du pH du flux de pâte cellulosique destiné à la fabrication d'un produit papetier entrant dans la machine à papier, dans lequel on introduit du dioxyde de carbone dans au moins un véhicule aqueux circulant dans le circuit de la partie humide (wet end), caractérisé en ce que la quantité de dioxyde de carbone introduite est fonction du pH de saturation du carbonate de calcium, ou pHs défini par : pHs = -log([H₃O⁺]_s) avec :

$$[H_3O^+]_s^2 + \left(2 \times K_2 - \frac{TAC \times [Ca^{2+}] \times K_2}{K_s} \right) \times [H_3O^+]_s + K_e = 0$$

dans lequel :

$$TAC = [OH^-] + 2.[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+] \times [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$K_s = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]$$

$$K_e = [H_3O^+] [OH^-]$$

[0062] Ce pH de saturation varie en fonction de la température, de la conductivité et la dureté.

[0063] Lorsque le pH est supérieur au pHs, les carbonates de calcium précipitent dans le milieu aqueux ; si le pH est inférieur au pHs, le milieu aqueux n'est pas saturé et du carbonate de calcium tend à se solubiliser dans le milieu aqueux.

[0064] Le contrôle de l'alcalinité dans les circuits d'eaux blanches se fait donc par une ou des injection(s) de CO₂ en fonction de la quantité d'ions alcalins (OH⁻) présents dans les suspension de pâtes . Ces ions OH⁻ peuvent provenir de traitements alcalins appliqués à une ou plusieurs des suspension de pâte utilisées ; parmi ces traitements, on citera entre autres l'hydrolyse alcaline des cassés, le blanchiment alcalin, le désencrage.

[0065] De façon avantageuse, on pourra introduire en outre dans au moins un véhicule aqueux circulant dans ledit circuit un ou plusieurs agents acido/basique aptes à modifier ledit pH de saturation du carbonate de calcium. Cette modification du pHs étant obtenue par une modification des niveaux de dureté et d'alcalinité de l'eau ainsi traitée.

[0066] Ainsi, par ajout d'agents basiques, on va augmenter le TAC, tandis que l'ajout d'agents acides permettra de diminuer le TAC. En effet, ainsi qu'il a été indiqué précédemment, on a la relation TAC = [OH⁻] + 2[CO₃²⁻] + [HCO₃⁻];

EP 1 816 259 A1

ceci permet donc d'imposer un pH de consigne, souhaitable pour différentes raisons :

- pour, par exemple, pouvoir ajouter un additif particulier, et en même temps se situer au dessus du pHs de manière à précipiter des carbonates de calcium ,
- ou au contraire, pour pouvoir ajouter un additif particulier et en même temps se situer au dessous du pHs et solubiliser du carbonate de calcium.

[0067] L'utilisation combinée de dioxyde de carbone et de réactifs basiques tels que la soude (NaOH), la chaux (CaOH) et/ou des charges de carbonate de calcium permet d'augmenter de façon contrôlée l'alcalinité. Ces derniers apportent en outre un supplément d'ions Ca^{2+} avantageux pour les papiers qui demandent un apport en charges de carbonate de calcium.

[0068] Pour limiter le niveau d'alcalinité, on combine l'utilisation de dioxyde de carbone et l'utilisation d'un acide fort. Le dioxyde de carbone est alors avantageusement ajouté pour le contrôle fin du pH des eaux issues de la caisse de tête de la machine à papier, l'acide fort est avantageusement utilisé dans les eaux blanches pour réduire le niveau de TAC et limiter les phénomènes d'accumulation d'ions bicarbonate.

[0069] L'acide utilisé en complément du CO_2 est de préférence choisi parmi l'acide sulfurique, le sulfate d'alumine, l'acide phosphorique, seuls ou en mélange, mais tout autre acide fort pourra être utilisé.

[0070] Il est à noter que le pH de saturation ou pH d'équilibre (pHs) est une notion théorique, sa valeur correspondant à un équilibre physico-chimique parfait des bicarbonates de calcium en solution, et donc à la disparition de toute tendance incrustante ou agressive ; cette notion a été introduite afin de prévoir le comportement d'une eau donnée.

[0071] Le pHs étant calculé, la comparaison entre ce dernier et le pH réel de l'eau permet d'établir l'indice IL dit indice de saturation, ou aussi index de LANGEЛИER :

$$\text{IL} = \text{pH réel} - \text{pHs}$$

[0072] Ainsi l'indice de saturation, ou index de LANGEЛИER indique:

- une tendance à la formation de dépôts de CaCO_3 (entartrage) lorsqu'il est positif,
- une tendance à la dissolution de CaCO_3 (agressivité) lorsqu'il est négatif. Un autre indice peut aussi être avantageusement utilisé, il s'agit de l'index de RYZNAR, défini comme :

$$\text{I} = 2 \text{ pHs} - \text{pH réel}$$

[0073] Cet indice permet quant à lui, non seulement de différencier une eau entartrante d'une eau agressive ou d'une eau stable, c'est à dire d'une eau ni entartrante ni agressive, mais aussi d'évaluer l'importance de l'entartrage ou de l'agressivité. On qualifie le comportement des eaux selon l'échelle suivante :

- si $1 > \text{I} > 8,0$ les eaux sont dites très agressives (dissolution des charges importante) ;
- si $8,0 > \text{I} > 7,0$ les eaux sont dites eaux moyennement agressives (dissolution des charges admissible) ;
- si $7 > \text{I} > 6$ les eaux sont stables ;
- si $6 > \text{I} > 5,5$ les eaux légèrement sont entartrantes (admissibles) ;
- si $5,5 > \text{I} > 4,5$ les eaux entartrantes (bonne rétention des charges mais risque d'entartrage) ;
- si $4,5 > \text{I}$ les eaux sont dites très entartrantes (risque d'entartrage des conduites avéré).

[0074] Ainsi, selon une variante préférée de l'invention, ladite quantité de dioxyde de carbone à introduire est déterminée en fonction de l'index de Ryznar défini ci-dessus.

[0075] De préférence, la quantité de dioxyde de carbone introduite est telle que l'index de Ryznar est compris entre 3 et 9, de préférence entre 4 et 7.

[0076] Selon une autre variante préférée de l'invention, la quantité de dioxyde de carbone introduite est déterminée en fonction de l'index de Langelier IL défini ci-dessus.

[0077] De préférence, la quantité de dioxyde de carbone introduite est telle que l'index de Langelier est compris entre 0 et 3, de préférence entre 0,5 et 2, de manière à favoriser la rétention des charges.

[0078] Selon une autre variante préférée de l'invention, la quantité de dioxyde de carbone introduite est déterminée en fonction de l'indice de saturation IS défini par :

$$I_s = \frac{[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]}{K_s}$$

5

[0079] Plus cet indice est faible, moins il y a d'entartrage dans le circuit. Cet indice est de préférence utilisé en complément de l'index de Ryznar.

[0080] De préférence, la quantité de dioxyde de carbone introduite est telle que l'indice de saturation est compris

entre 0,1 et 20.

[0081] Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci concerne un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des variantes précédentes, dans lequel tout ou partie du dioxyde de carbone est introduit en au moins un des points suivants : dans le circuit court des eaux blanches, et/ou dans le circuit long des eaux blanches .

[0082] Selon un dispositif préférentiel, tout ou partie du dioxyde de carbone est introduit en deux des points suivants au moins, dans le circuit court des eaux blanches, et/ou dans le circuit long des eaux blanches, et/ou dans le flux de pâte destiné à alimenter la machine à papier.

[0083] De préférence, le dispositif d'introduction du dioxyde de carbone est caractérisé en ce qu'il comporte au moins un point d'injection dans le circuit court des eaux blanches et un point d'injection dans le circuit long des eaux blanches.

[0084] Il est d'autant plus difficile de stabiliser le pH du flux de pâte à l'entrée de la machine à papier que la consigne de pH à ce niveau est basse et que le pouvoir tampon des eaux est faible. Le profil de pH varie en fonction des réactifs ajoutés, de l'alcalinité et/ ou de l'acidité apportées par les différents flux aqueux entrant dans la composition du flux de pâte pénétrant dans la machine à papier, et des conditions d'entraînement (stripping en langue anglaise) du CO₂ libre au niveau de la toile de la machine et du désaérateur.

[0085] L'injection de CO₂ dans le circuit court des eaux blanches permet de stabiliser le pH à l'entrée de la machine, au niveau de la caisse de tête. Cependant, la quantité de CO₂ pouvant être injectée est limitée par le risque de saturation en gaz dissous du circuit. Au delà d'une certaine quantité de CO₂ à injecter, il existe un risque non nul de perturbation du fonctionnement du désaérateur et de réduction de ses performances d'élimination du gaz dissous. La présence de ces gaz induirait alors des problèmes lors de la formation de la feuille sur la machine, avec apparition de trous dans la feuille et risque de casses machine.

[0086] L'injection de dioxyde de carbone dans le circuit long des eaux blanches avant la dilution des flux de pâtes en sortie des silos de stockage permet de contrôler et de stabiliser le pH des différents circuits d'eaux du " wet end " (de la partie humide).

[0087] La répartition des points d'injection de CO₂ permet par ailleurs d'atteindre le niveau de pH optimum dans la partie humide sans être limité par les phénomènes de saturation en gaz dissous dans les eaux blanches du circuit court. L'introduction de dioxyde de carbone sur la ligne des cassés contribuant très fortement à accroître la stabilité du pH des eaux du wet end.

[0088] De façon avantageuse le dioxyde de carbone est utilisé en combinaison avec des réactifs alcalins tels que, de façon non exhaustive la soude, la chaux ou des charges minérales à base de carbonate de calcium pour augmenter l'écart entre le pH et le pH de saturation ou augmenter l'index de Langelier, ou réduire l'index de Ryznar.

[0089] De façon avantageuse le dioxyde de carbone peut aussi être utilisé en combinaison avec des acides forts tels que l'acide sulfurique, le sulfate d'alumine, l'acide phosphorique pour diminuer l'écart entre le pH et le pH de saturation ou diminuer l'index de Langelier, ou augmenter l'index de Ryznar.

[0090] L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de réalisation qui suivent, donnés à titre non limitatif , conjointement avec les figures 1 et 2 dans lesquelles :

- la figure 1 est une représentation schématique d'une installation pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention,
- la figure 2 est une représentation du profil de pH au niveau de la caisse de tête de la machine à papier, mesuré dans un premier temps sans utilisation de CO₂ (exemple 3-a) puis avec injection de CO₂ en un point (exemple 3-b) et utilisation du CO₂ en deux points (exemple 3-c).

[0091] Plus précisément, le procédé de l'invention peut être décrit dans sa généralité en se référant à la figure 1, laquelle est une illustration schématique décrivant, à titre d'exemples non limitatifs, certains éléments constitutifs d'une installation pour la fabrication du papier à partir de la pâte.

[0092] Ainsi, selon l'installation de la figure 1, un (ou plusieurs) flux de pâte provenant par exemple de procédés de fabrication de pâtes thermo-mécanique, chimique ou désencrée (désignés par les références 10 et 11) alimentent via les lignes 12 et/ou 13 un cuvier (ou silo) de mélange 14. De façon classique, le cuvier de mélange 14 reçoit aussi de la pâte recyclée issue de cassés via les lignes 16, 18 et 20, provenant de cassés couchés 22, et non-couchés 24. Des particules étrangères peuvent être enlevées de la pâte des cassés par filtrage via le filtre 19.

[0093] La pâte fraîche provenant de 10 et/ou 11, ainsi que les cassés issus de 22 et/ou 24 sont dilués dans le cuvier 14 jusqu'à une consistance de l'ordre de 3.0 à 4.0 % en solides. Le mélange dilué est dirigé du cuvier de mélange 14 vers le cuvier de machine 26 via la ligne 28. Des charges 30 sont ajoutées via une ligne 32 au mélange dilué. La quantité de charges ajoutée représente fréquemment entre 0 et 20% en poids de la feuille finale. Le carbonate de calcium est une charge particulièrement utile dans la fabrication du papier en raison notamment de ses propriétés de blancheur. D'autres charges connues dans le domaine de la fabrication du papier peuvent être elles aussi ajoutées au mélange de pâtes dans le cuvier 26.

[0094] Au niveau de la caisse de tête 34, la suspension de pâte est diluée à une consistance de l'ordre de 0,5 à 1,2 % et envoyée vers la machine à papier 36. Des aides à la rétention tels que des polyacrylamides, des chlorures de polydiallyldiméthylammonium, des polyéthylèneimine, des copolymères acide acrylique/acrylamide en combinaison avec des amidons peuvent être ajoutés au flux de pâte avant la tête de machine 34 pour faciliter la rétention des charges sur la feuille lors de sa formation sur la machine à papier 36. La feuille de papier est formée par dépôt des fibres provenant de la tête de machine 34 sur une toile 37. L'eau libre issue de la suspension est éliminée à travers la toile 37 essentiellement par gravité et optionnellement à l'aide de pompes à vide. L'eau ainsi éliminée forme ce qu'il est convenu d'appeler les eaux blanches. Elle sont utilisées dans les opérations de dilution de pâte dans le circuit court (circuit alimentant 40, 46, 34, 37, 51). Ces eaux blanches contiennent des particules fines ainsi que d'autres éléments variés. En particulier, elles contiennent une petite fraction de fibres celluloseuses qui n'ont pas été retenues sur la feuille lors de sa formation.

[0095] Après avoir quitté la tête de machine, la feuille formée dans la machine à papier 36 subit d'autres opérations non représentées, notamment de séchage dans la section des presses, puis la section de la section de séchage (non représentées) de la machine à papier 36 où l'eau résiduelle est éliminée jusqu'à atteindre une siccité de 90% au moins, de préférence de 95% ou plus.

[0096] Optionnellement, la rugosité de la surface de la feuille pourra être corrigée par lissage ou calandrage. Pour certaines applications du papier, par exemple pour la fabrication de papiers destinés à l'écriture ou l'impression, et afin d'améliorer l'état de surface de la feuille, on y déposera différents éléments via une sauce de couchage. Cette opération peut être réalisée sur la machine à papier elle-même, ou en dehors de la machine, après les opérations de lissage.

[0097] Le procédé décrit plus précisément ci-après en s'appuyant sur la figure 1 est un exemple et ne doit pas être considéré comme limitatif. Les étapes décrites ne se suivent pas nécessairement toujours dans cet ordre, elles peuvent dans certains cas ne pas exister. D'autres procédés peuvent par ailleurs comporter des étapes qui ne sont pas décrites dans le cadre de cette figure, tout en étant conformes à l'invention.

[0098] Lors de la fabrication du papier à partir de la pâte, la pâte va d'abord être traitée dans le circuit, circuit primaire dans lequel la pâte provenant du cuvier de mélange est diluée et nettoyée avant d'entrer dans la machine à papier. On procède ensuite à la formation de la feuille, étape ou succession d'étapes réalisées dans la machine à papier au cours desquelles la pâte provenant du circuit court est injectée dans la machine à papier au niveau de la tête de machine pour être ensuite séchée et surfacée.

[0099] Ainsi, et en se référant de nouveau à la figure 1, la pâte 10, préalablement raffinée, est introduite via la ligne 12 dans un cuvier de mélange 14 dans lequel sont aussi introduites différentes matières additionnelles, incluant les cassés 22 et/ ou 24 ainsi que des adjuvants utilisés dans la composition de la pâte, parmi lesquels en particulier, des amidons, agents de collage et les charges. Elle y est diluée jusqu'à une consistance de l'ordre de 3 %.

[0100] La pâte préparée dans le cuvier de mélange 14 est ensuite introduite via la ligne 28 dans le cuvier de machine 26 où elle est stockée avant de passer dans le circuit court ou circuit primaire pour la préparation de la pâte. Comme indiqué, des charges peuvent être ajoutées à la pâte au niveau de la ligne 28 alimentant le cuvier de machine 26. Une pompe 27 permet le transfert de la pâte entre les deux cuiviers 14 et 26, via la ligne 28.

[0101] Le circuit court comprend classiquement, mais pas nécessairement, une étape d'épuration faisant appel à tout ou partie des dispositifs suivants ou à des dispositifs équivalents pas nécessairement décrits dans la figure ; ainsi, on trouvera fréquemment :

- un épurateur tourbillonnaire ou cyclone (cleaner), généralement de type hydrocyclone (non représenté), en amont de la tête de machine 34 ; il a pour objet d'éliminer des impuretés indésirables (incuits, écorces, sables, agglomérats de fibres et de charges ...)
- un désaérateur 46 (decuator) dont le rôle est d'éliminer le gaz contenu dans la pâte diluée pour en améliorer l'homogénéité avant son introduction dans la machine à papier, ceci afin de ne pas perturber la formation de la feuille - les grosses bulles sont en effet à l'origine de mousses, tandis que les plus petites favorisent la formation de flocons.
- un dispositif d'épuration supplémentaire (non représenté) en vue d'éliminer les dernières particules. Ce dispositif est généralement appelé « classeur ».

[0102] Ces dispositifs sont avec les lignes 44/45 d'amenée de véhicules aqueux de dilution les éléments essentiels de ce qu'il est convenu d'appeler le « circuit court » de traitement de la pâte, dans lequel la pâte préalablement préparée,

et éventuellement stockée dans le cuvier de la machine 26 est à la fois épurée et convenablement diluée avant son introduction dans la machine à papier 36. Les véhicules aqueux sont formés à partir des eaux blanches recyclées, provenant de la machine à papier, récupérées durant la phase d'égouttage de la pâte, ces eaux représentent au moins 80% et de préférence au moins 90% du total du véhicule aqueux, le complément étant constitué d'eau de procédé et d'eau fraîche.

[0103] Plus spécifiquement, en se référant de nouveau à la figure 1, la pâte issue du cuvier 26 est envoyée via une pompe 29 à l'aspiration de la pompe 40 d'alimentation de la caisse de tête (fan pump), 40 via la ligne 42, puis vers la tête de machine 34, via les lignes 45 et 47.

[0104] Toujours en se référant à la figure 1, la circulation des eaux du procédé s'effectue de la manière suivante: l'eau issue de la grille de la machine à papier 37 est récupérée dans le cuvier des eaux blanches 48. Une fraction de ces eaux blanches est recyclée et mélangée avec la pâte provenant du cuvier 26 pour diluer cette pâte à l'aspiration de la pompe 40. Une autre fraction de ces eaux blanches est envoyée vers un décanteur pour éliminer une partie des particules solides présentes avant rejet. Une autre fraction de ces eaux blanches est recyclée pour diluer les flux de pâtes alimentant le cuvier 14, c'est à dire le flux de pâte 10, au niveau de la ligne 12, ainsi que les cassés 22 ou 24 (dilution non représentée). Pour cela, le cuvier des eaux blanches 48 alimente un cuvier déversoir 50 via la ligne 51, lequel cuvier 50 alimente ensuite via une pompe 53 et la ligne 54 un stockage 52. Les eaux blanches dudit stockage 52 étant utilisées via la ligne 56 et la pompe 55. Ce dernier circuit constituant le circuit long des eaux blanches.

- Exemples 1-a et 1 -b :

L'usine produit du papier d'impression écriture contenant un taux de charge important, à partir d'une pâte essentiellement d'origine mécanique. Le dioxyde de carbone est injecté dans le circuit court de la machine entre 51 et 40 afin de réguler le pH en amont de la caisse de tête.

Le but de l'amélioration est de substituer tout ou partie de l'acide phosphorique sans perdre en blancheur et sans modifier l'efficacité en drainage de la machine.

Les analyses des eaux blanches prélevées sur le circuit court, dans le cuvier 51 donnent les résultats suivants :

Caractéristiques des eaux :

1-a- Avec utilisation d'acide phosphorique :

Alcalinité (TAC) = 100 mg/l CaCO_3
 Ca = 150 mg/l
 Quantité d' H_3PO_4 = 20 kg/h
 Débit d'eau du circuit court = 3000 m³/h
 pH en caisse de tête (47) = 7 (consigne)
 Index de Ryznar = 6,3
 Index de Langelier = 0,36
 pH de saturation = 6,7

1-b Avec utilisation de dioxyde de carbone :

Alcalinité = 300 mg/l CaCO_3
 Ca = 150 mg/l
 Quantité de CO_2 = 50 kg/h
 Débit d'eau du circuit court = 3000 m³/h
 pH en caisse de tête = 7
 Index de Ryznar = 5,4
 Index de Langelier = 0,83
 pH de saturation = 6,2

Intérêt de la solution avec CO_2 selon l'invention:

La solution de l'invention permet de diminuer le pH de saturation (6,7 dans 1-a pour 6,2 dans 1-b). Ainsi, l'écart entre la consigne de pH au niveau de la caisse de tête et le pHs est augmenté, ce qui permet d'augmenter le taux de rétention des charges, et par conséquent la blancheur. Le maintien du pH de consigne des eaux en caisse de tête permet en même temps de conserver l'efficacité en terme du drainage.

Elle permet aussi, en réduisant considérablement l'utilisation d'acide phosphorique de diminuer les rejets en phosphate vers la station d'épuration. La réduction de la teneur en phosphate réduit la formation des précipités de phosphate de calcium. Les ions calcium ainsi libérés re-précipitent sous forme de carbonates sur le papier.

EP 1 816 259 A1

Il n'y a pas de modification de la dureté des eaux (teneur en Ca^{2+}) lors du passage de l'acidification par H_3PO_4 à l'acidification par le CO_2 .

- Exemples 2-a et 2-b :

L'usine produit du papier journal à partir de pâte désencrée contenant une certaine quantité de charges de carbonate, et à partir de pâte mécanique. La quantité d'eau fraîche ajoutée au niveau de la machine à papier est de l'ordre de $10 \text{ m}^3/\text{tonne}$ de papier, ce qui correspond à un taux de fermeture des circuits d'eau important.

Les analyses des eaux du circuit court (eaux blanches prélevées dans le cuvier 51) donnent les résultats suivants :

Caractéristiques des eaux :

2-a Avec utilisation d'acide sulfurique :

Alcalinité = 170 mg/l CaCO_3

Dureté = 150 mg/l CaCO_3

Quantité H_2SO_4 = 32 kg/h

Débit d'eau de la Pompe (Fan pump) = $4000 \text{ m}^3/\text{h}$

pH en caisse de tête = 7,7

Index de Ryznar = 5,1

Index de Langelier = 1,3

pH de saturation = 6,45

sulfates dans les eaux de rejets : de l'ordre de 1500 mg/l

2-b Avec utilisation de dioxyde de carbone :

Alcalinité = 270 mg/l CaCO_3

Ca = 200 mg/l

Quantité CO_2 = 50 kg/h

Quantité H_2SO_4 = 10 kg/h

Débit d'eau de la Fan Pump = $4000 \text{ m}^3/\text{h}$

pH en caisse de tête = 7,7

Index de Ryznar = 4,7

Index de Langelier = 1,5

pH de saturation = 6,25

Sulfates dans les eaux de rejets : de l'ordre de 500 mg/l

Intérêt de la solution avec CO_2 selon l'invention:

La substitution des 2/3 de l'acide sulfurique par du dioxyde de carbone a permis d'atteindre la consigne de pH recherchée au niveau de la caisse de tête et d'améliorer le taux de rétention des charges sur la feuille. Par ailleurs, la teneur en sulfate a été réduite par un facteur 3.

L'acide sulfurique ne peut être totalement supprimé, en effet, l'utilisation du CO_2 seul conduit à une augmentation trop importante de l'alcalinité et par conséquent à une diminution trop importante du pH de saturation ; l'écart entre le pH des eaux de caisse de tête (pH de consigne) et le pH de saturation s'accroissant, des précipités de carbonates de calcium apparaîtraient et pourraient provoquer des perturbations sur la machine.

Ici, l'utilisation combinée d'acide sulfurique et de dioxyde de carbone permet de contrôler l'alcalinité. Ce contrôle est obtenu par l'utilisation d'acide sulfurique, mais aussi par un meilleur contrôle des quantités de soude utilisées dans le procédé de fabrication de la pâte. Ainsi, la quantité de soude utilisée pour les étapes de mise en pâte et de désencrage a ici été réduite par un facteur 3.

- Exemples 3-a, 3-b et 3-c :

L'usine produit du papier impression/ écriture à partir de pâte kraft (mélange de pâte Eucalyptus et de pins). Le taux de charge dans le papier est compris entre 15 et 25% selon la gamme. Afin d'améliorer les propriétés de pénétration des encres sur le papier, on utilise des agents de collage de type ASA et AKD. L'ASA est un agent sensible aux variations de pH qui peuvent induire des phénomènes d'hydrolyse des agents de collage et conduire à des dépôts sur la machine. L'AKD est un agent sensible à l'alcalinité et au pH. Aussi, pour accroître l'alcalinité et réduire les variations de pH en tête de machine, l'homme du métier ajoute du bicarbonate de sodium lors du stockage de la pâte. Lorsqu'on remplace l'AKD par un agent de collage de type ASA, on a toujours besoin d'un contrôle fin du pH en tête de machine, mais pas d'un niveau d'alcalinité aussi élevé.

EP 1 816 259 A1

Dans l'exemple 3-b ci-dessous, on a substitué le dioxyde de carbone au bicarbonate de sodium sous forme solide de l'exemple 3-a. Le dioxyde de carbone est ajouté en tête de machine et dans les eaux blanches qui sont utilisées pour diluer la pâte en sortie de stockage. L'utilisation de CO_2 a permis à la fois d'augmenter l'alcalinité, et de stabiliser le pH en caisse de tête.

Les analyses des eaux du circuit court donnent les résultats suivants :

Caractéristiques des eaux :

3-a Avec utilisation de bicarbonate de sodium :

Alcalinité = 250 mg/l CaCO_3
Dureté = 30 mg/l CaCO_3
Quantité NaHCO_3 = 5 kg / tonne
Débit d'eau de la Fan Pump = 5500 m³/h
pH en caisse de tête (47) = variable de 8 à 8.5
Index de Ryznar = 4,6
Index de Langelier = 1,9
pH de saturation = 6,5

3-b Avec utilisation de dioxyde de carbone (un seul point d'injection) et sans bicarbonate de sodium

Alcalinité = 170 mg/l CaCO_3
Ca = 20 mg/l
Quantité de CO_2 = 60 kg/h
Débit d'eau de la Fan Pump = 5500 m³/h
pH en caisse de tête = 7,9
Index de Ryznar = 5,41
Index de Langelier = 1,26
pH de saturation = 6,67

3-c Avec utilisation de dioxyde de carbone (avec deux points d'injection) et sans bicarbonate de sodium

Alcalinité = 220 mg/l CaCO_3
Ca = 50 mg/l
Quantité de CO_2 ajouté au niveau de la caisse de tête (2 dosages)
Quantité de CO_2 ajouté en 56 dans les eaux blanches = 40 kg/h
Débit d'eau de la Fan Pump = 5500 m³/h
pH en caisse de tête = 7,5
Index de Ryznar = 5,6
Index de Langelier = 0,98
pH de saturation = 6,56

Intérêt de la solution avec CO_2 selon l'invention:

L'ajustement de pH fin en tête de machine a été permis par l'injection de CO_2 au niveau du circuit court. Cependant, étant donné les capacités (limitées) du circuit court à dissoudre le CO_2 sans générer de microbulles lors de la formation de la feuille, il n'a pas été possible de descendre sous un pH de 7,8 avec un seul point d'injection (exemple 3-b).

Dans l'exemple 3-c, un deuxième point d'injection de CO_2 a été utilisé, sur le circuit long (56) des eaux blanches, utilisées pour la dilution de la pâte en sortie des stockages. L'intérêt de ce deuxième point d'injection est de diminuer le pH de la pâte en sortie stockage, pour contrer l'augmentation naturelle du pH de la pâte dans le silo de stockage par stripping du CO_2 libre et diminuer ainsi globalement le pH des eaux du wet end. L'utilisation de deux points d'injection pour le CO_2 a ainsi rendu possible la réduction du pH de consigne en caisse de tête jusqu'à 7,5.

La figure 2 présente un graphe reproduisant le profil de pH au niveau de la caisse de tête de la machine à papier mesuré lors de la réalisation des exemples 3.

- du temps 0 au temps 45, les pH en caisse de tête et dans les eaux blanches sont mesurés sans utilisation de CO_2 (exemple 3-a) ;

- du temps 45 au temps 90, les pH sont mesurés avec une injection de CO₂ en un point (2 quantités différentes, mais en un point) ;
- à partir du temps 90, le deuxième point d'injection est ajouté (exemple 3-c).

Le pH est mesuré au niveau de la caisse de tête (courbe I) et au niveau des eaux blanches (courbe II). On y observe l'amélioration de la stabilisation du pH ainsi que sa diminution en liaison avec les ajouts de dioxyde de carbone selon l'invention. Ainsi, l'utilisation du dioxyde de carbone en substitution du bicarbonate de soude a permis de maintenir les index de Ryznar et de Langelier à un niveau d'équilibre qui n'engendre pas de diminution du taux de rétention des charges, tout en permettant de réduire le pH d'environ une unité et de le stabiliser.

On montre ainsi que l'utilisation de dioxyde de carbone selon l'invention assure la diminution du pH et permet d'améliorer l'efficacité du collage ASA, ainsi que l'efficacité du drainage, sans perdre en taux de rétention des charges. Par ailleurs, ce niveau de pH rend plus efficace l'action des biocides et limite les risques de développement bactérien dans les circuits d'eaux et sur la machine à papier.

Revendications

1. Procédé de contrôle du pH du flux de pâte cellulosique pour la fabrication d'un produit papetier entrant dans la machine à papier dans lequel on introduit du dioxyde de carbone dans au moins un véhicule aqueux circulant dans le circuit de la partie humide (wet end), **caractérisé en ce que** la quantité de dioxyde de carbone introduite est fonction du pH de saturation du carbonate de calcium, pHs défini par : $\text{pHs} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ avec :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_s^2 + \left(2 \times K_2 - \frac{\text{TAC} \times [\text{Ca}^{2+}] \times K_2}{K_s} \right) \times [\text{H}_3\text{O}^+]_s + K_e = 0$$

dans lequel :

$$\text{TAC} = [\text{OH}^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

2. Procédé tel que défini dans la revendication 1 **caractérisé en ce que** on introduit en outre, dans au moins un véhicule aqueux circulant dans ledit circuit, un ou plusieurs agents acido/basique aptes à modifier ledit pH de saturation du carbonate de calcium.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 **caractérisé en ce que** ladite quantité de dioxyde de carbone est déterminée en fonction de l'index de Ryznar défini par : $\text{IR} = 2\text{pHs} - \text{pH}$.
4. Procédé selon la revendication 3 **caractérisé en ce que** la quantité de dioxyde de carbone introduite est telle que l'index de Ryznar est compris entre 4 et 7.

EP 1 816 259 A1

5. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 **caractérisé en ce que** ladite quantité de dioxyde de carbone est déterminée en fonction de l'index de Langelier défini par $IL = pH - pH_s$.

6. Procédé selon la revendication 5 **caractérisé en ce que** la quantité de dioxyde de carbone introduite est telle que l'indice de Langelier est compris entre 0 et 3, de préférence entre 0,5 et 2.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 **caractérisé en ce que** ladite quantité de dioxyde de carbone est déterminée en fonction de l'indice de saturation défini par :

$$Is = \frac{[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]}{K_s}$$

8. Procédé selon la revendication 7 **caractérisé en ce que** la quantité de dioxyde de carbone introduite est telle que l'indice de saturation est compris entre 0,1 et 20.

9. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** tout ou partie du dioxyde de carbone est introduit en au moins un des points suivants : dans le circuit court des eaux blanches, dans le circuit long des eaux blanches.

10. Dispositif selon la revendication 9 **caractérisé en ce que** tout ou partie du dioxyde de carbone est introduit en au moins deux des points suivants : dans le circuit court des eaux blanches, dans le circuit long des eaux blanches, dans le flux de pâte destiné à alimenter la machine à papier.

11. Dispositif selon la revendication 9 **caractérisé en ce que** le dioxyde de carbone est introduit en au moins deux points, un point du circuit court des eaux blanches, et un point du circuit long des eaux blanches.

12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 **caractérisé en ce que** le dioxyde de carbone est utilisé en combinaison avec des réactifs alcalins tels que la soude, la chaux ou des charges minérales à base de carbonate de calcium.

13. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 **caractérisé en ce que** le dioxyde de carbone est utilisé en combinaison avec des acides forts tels que l'acide sulfurique, le sulfate d'alumine, l'acide phosphorique.

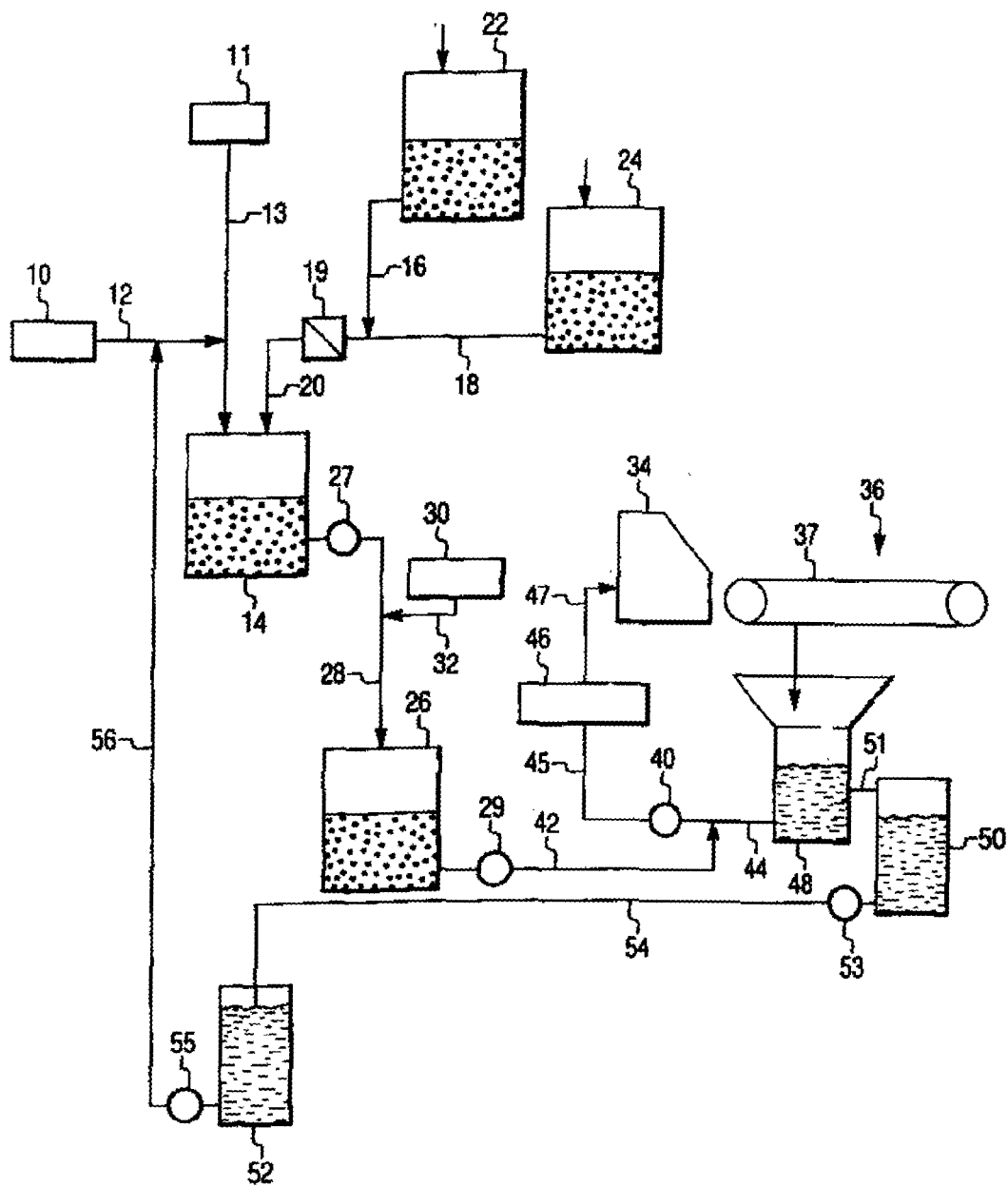


Fig 1

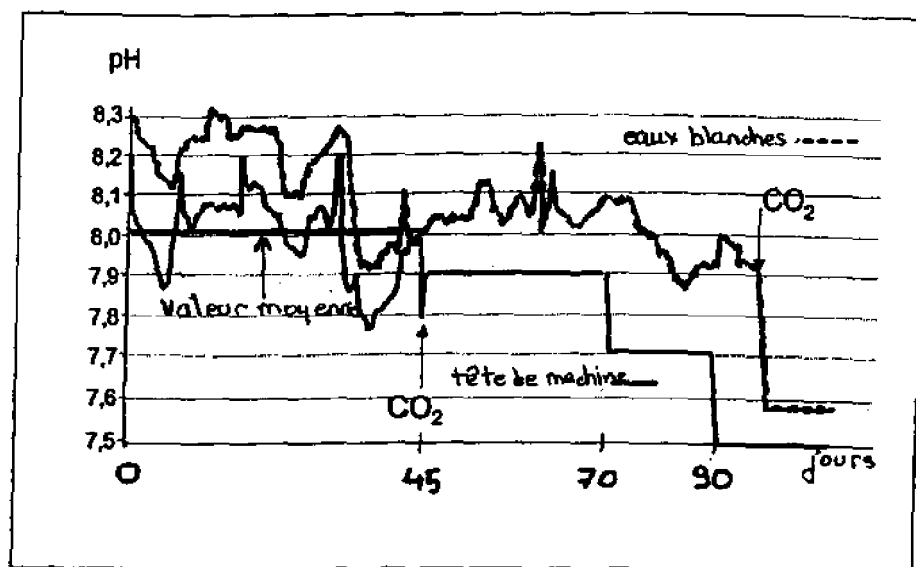


Fig 2



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
D,X	WO 98/56988 A (AGA AKTIEBOLAG; LEINO, HANNU, JUHANI; HOLMBERG, ANNA, LINNEA) 17 décembre 1998 (1998-12-17) * abrégé * * page 5, alinéa 7 - page 6, alinéa 1 * -----	1-13	INV. D21H17/67 D21C9/00 D21H17/70 D21H17/64
X	WO 03/050356 A (LINDE AKTIENGESELLSCHAFT; LEINO, HANNU) 19 juin 2003 (2003-06-19) * page 9, ligne 17 - page 10, ligne 13 * -----	1-13	
Y	WO 02/097189 A (LINDE AG; UPM-KYMMENE OYJ; LE NY, CORINNE; LEINO, HANNU; PAKARINEN, HE) 5 décembre 2002 (2002-12-05) * le document en entier * -----	1-13	
Y	CA 2 377 695 A1 (LINDE GAS AG) 18 janvier 2001 (2001-01-18) * revendications * -----	1-13	
D,Y	US 6 207 062 B1 (DE RIGAUD JEAN-MATHIEU) 27 mars 2001 (2001-03-27) * exemples * -----	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
D,Y	WO 99/24661 A (AGA AKTIEBOLAG; LEINO, HANNU, JUHANI; HOLMBERG, ANNA, LINNEA) 20 mai 1999 (1999-05-20) * abrégé * -----	1-13	D21H D21C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 20 septembre 2006	Examineur Naeslund, Per
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 06 30 0114

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

20-09-2006

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9856988	A	17-12-1998	AT 204936 T	15-09-2001
			AU 731377 B2	29-03-2001
			AU 7769698 A	30-12-1998
			CA 2293405 A1	17-12-1998
			DE 69801504 D1	04-10-2001
			DE 69801504 T2	25-04-2002
			DE 991811 T1	17-08-2000
			EP 0991811 A1	12-04-2000
			ES 2161057 T3	16-11-2001
			FI 972522 A	14-12-1998
			ID 29300 A	16-08-2001
			JP 2002504193 T	05-02-2002
			NO 996070 A	09-12-1999
			PT 991811 T	28-12-2001
			US 2003150570 A1	14-08-2003
WO 03050356	A	19-06-2003	AU 2002350774 A1	23-06-2003
			CA 2469389 A1	19-06-2003
			CN 1617964 A	18-05-2005
			EP 1461499 A1	29-09-2004
			FI 111177 B1	13-06-2003
			US 2004238455 A1	02-12-2004
WO 02097189	A	05-12-2002	EP 1402111 A1	31-03-2004
			FI 20011131 A	01-12-2002
CA 2377695	A1	18-01-2001	AT 277228 T	15-10-2004
			AU 6042600 A	30-01-2001
			DE 60014169 D1	28-10-2004
			DE 60014169 T2	17-11-2005
			EP 1246965 A1	09-10-2002
			JP 2003504534 T	04-02-2003
			NO 20020061 A	01-03-2002
			WO 0104415 A1	18-01-2001
			SE 514687 C2	02-04-2001
			SE 9902636 A	10-01-2001
			US 2002134519 A1	26-09-2002
US 6207062	B1	27-03-2001	CA 2265058 A1	09-09-1999
			EP 0941970 A1	15-09-1999
			FR 2775682 A1	10-09-1999
WO 9924661	A	20-05-1999	AT 287003 T	15-01-2005
			AU 749576 B2	27-06-2002
			AU 1034199 A	31-05-1999
			CA 2307838 A1	20-05-1999

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

20-09-2006

EPO FORM P0460

19

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 1993265 A [0047]
- US 2114809 A [0048]
- US 5378322 A [0049]
- US 5262006 A [0050]
- EP 0296198 A [0051]
- EP 0281273 A [0052]
- WO 2004029359 A [0053]
- EP 0991811 A [0054]
- US 6207062 B [0055]
- WO 9924661 A [0056]